

Задача 1. Неизвестные нанотрубки (Дроздов А.А., Андреев М.Н.)

Материал на основе нанотрубок неизвестного бинарного вещества А при нагревании в вакууме претерпевает незначительное уменьшение массы. При дальнейшем нагревании на воздухе их масса увеличивается на 3,64% (вещество Б). При растворении Б в серной кислоте раствор окрашивается в оранжевый цвет (вещество В). Если в полученный раствор добавить иодид калия и довести до кипения, то раствор приобретет зеленый цвет (вещество Г). После добавления к раствору Г цинка раствор становится фиолетовым (вещество Е). Сливанием растворов В и Е можно получить раствор Г или раствор Ж синего цвета.

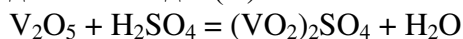
Определите неизвестные вещества, напишите уравнения реакций.

С чем может быть связано незначительное уменьшение массы вещества А при нагревании в вакууме?

Решение

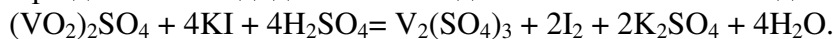
Описание изменения окраски веществ В – Ж позволяет предположить, что они содержат переходный металл, который при восстановлении цинком приобретает наиболее низкую степень окисления, устойчивую в растворе (+2). Это соответствует окраске акваиона ванадия(II). Остальные цвета также соответствуют окраске соединений ванадия в степенях окисления от +3 до +5.

Вещество Б соответствует оксиду V_2O_5 , который при растворении в кислотах дает соли диоксованадия(V):



Б

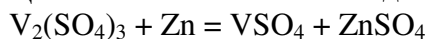
При действии иодида калия ванадий восстанавливается до степени окисления +3:



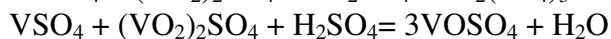
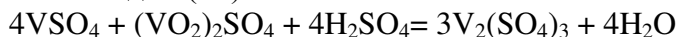
В

При кипячении иод выделяется из раствора в виде пара.

Цинк восстанавливает ванадий до +2:



Сливание растворов, содержащий ванадий в степенях окисления +2 и +5 приводит к сопропорционированию. В зависимости от стехиметрии может образоваться ванадий (+3) или ванадий (+4):



Рассчитаем состав вещества А.

$$M(A) = M(VO_{2,5}) / 1,0364 = 91 / 1,0364 = 87,8 \text{ г/моль}$$

Что соответствует оксиду ванадия состава $VO_{2,3}$

Таким образом, нанотрубки имеют состав $VO_{2,3}$, что соответствует смешанному оксиду ванадия(+4, +5). Потеря массы при прокаливании в вакууме обусловлена отщеплением органического вещества, например, додециламина $C_{12}H_{25}NH_2$, удерживающего нанотрубки в составе материала.

Многослойные наночастицы (А.С. Белов)



1. Какие преимущества может дать использование многослойных частиц по сравнению с однослойными? Приведите три примера.
2. Предложите способ синтеза наночастиц состава (Cu)Ag)Au). Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
3. Зависит ли радиус многослойной шарообразной наночастицы, содержащей заданные массы металлов, от порядка нанесения слоев? Аргументируйте свой ответ.

Решение

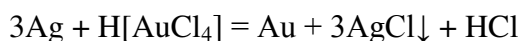
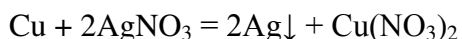
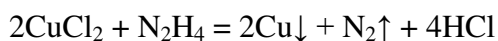
1. Например,

- большой спектр каталитической активности если наночастицы используются как катализаторы;

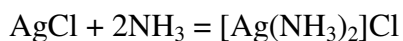
- возможность использовать более широкий круг стабилизаторов наночастиц;

- возможность прививать к поверхности наночастиц более широкий круг функциональных групп (для придания определенных физических или химических характеристик)

2. Сперва необходимо получить наночастицы меди, а затем – осадить на них последовательно серебро и золото, пользуясь порядком следования этих металлов в ряду напряжений металлов. Например,



Выпавший осадок хлорида серебра можно перевести в раствор:



Все реакции протекают в водных растворах при комнатной температуре.

(по 1 баллу за каждый правильно нанесенный металлический слой, всего 3 балла)

3. Суммарный объем металлов не зависит от порядка их следования в наночастице, поэтому не зависит и радиус. (2 балла)

Итого за задачу: 7 баллов

Задача 3. Винни-Пух шпионит (Дроздов А.А., Андреев М.Н.)

Побывав на экскурсии в одной из американских фирм, занимающихся нанотехнологиями, Винни-Пух обнаружил в своем кармане случайно попавшие туда две таблетки черного цвета.

В кармане Пуха вместе с таблетками оказалась бумажка, большая часть текста которой была испорчена. На ней удалось прочитать следующее

<i>Samples of mes</i>	<i>on</i>
<i>Composition of inter</i>	<i>in 1 and 2 is 1 : 1 (moles)</i>

Мудрая Сова решила исследовать таблетки доступными ей способами. Каждую таблетку она взвесила, а затем сожгла. Твердые остатки от сжигания (порошки А) представляли собой серые тугоплавкие порошки. При выдерживании горячих порошков А в атмосфере водорода они теряют в массе (в таблице полученные при этом порошки обозначены буквой Б). Обработка порошков Б азотной кислотой приводит к дальнейшему уменьшению их массы с образованием темного остатка В. Порошок В можно перевести в раствор, поместив его в соляную кислоту при одновременном пропускании хлора. Действие аммиака на полученный раствор приводит к образованию желтого кристаллического осадка Г (массой 1110 мг для первого образца и 1221 мг для второго), который при нагревании разлагается с образованием серого порошка той же массы, что и исходный порошок В.

В лабораторном журнале Совы нами обнаружена таблица с результатами:

Номер образца	Исходная масса, мг	Масса остатка А после сжигания, мг	Масса порошка Б, полученного после выдерживания остатка в атмосфере H ₂ , мг	Масса остатка В, полученного обработкой порошка Б азотной кислотой, мг
1	4005	1045	1005	487,5
2	5071	1177	1111	536,3

Что представляют собой образцы 1 и 2? Какой они имеют качественный и количественный состав?

Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Расшифруйте утраченную часть надписи на этикетке.

Какое применение находят эти материалы?

Решение

Уменьшение массы образцов при сжигании связано с полным окислением углерода, а уменьшение массы осадка после пропускания водорода – с восстановлением металла. Частичное растворение осадков Б в кислоте свидетельствует о наличии в его составе как минимум двух металлов с различной химической активностью. Из описания растворения менее активного металла в соляной кислоте с хлором можно предположить, что это платина. Таким образом желтый кристаллический осадок Г – это гексахлорплатинат аммония (NH₄)₂PtCl₆. Что подтверждается расчетом: $m(\text{Pt})/m((\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6) = M(\text{Pt})/M((\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6) = 0,4392$. Судя по этикетке в состав образцов входит интерметаллид с соотношением компонентов 1:1. В таком случае атомная масса второго металла 1) $M = (1005 - 487,5)/(487,5/195) = 207$ мг/ммоль что соответствует свинцу и 2) $M = (1111 - 536,3)/(536,3/195) = 209$ мг/ммоль что соответствует висмуту. Осталось определить

продукты окисления интерметаллида. Образцы представляют собой мезопористый углерод интеркалированный интерметаллидом, первый – PtPb, второй – PtBi
мольный состав первого образца C:Pt:Pb=100:1:1,
мольный состав второго образца C:Pt:Bi=120:1:1
Надпись на этикетке: Samples of mesoporous carbon. Composition of intermetalide in 1 and 2 is 1:1 (moles)
Используется как катализатор при окислении муравьиной кислоты.

Задача: Fireball (Гарифуллин Б.Н.)



Шаровая молния, крайне редко встречающееся явление природы, представляющее собой светящееся грушевидное тело диаметром до 20 см и существующее не более нескольких минут. Так как экспериментальная проверка существующих теорий формирования шаровой молнии затруднена, неудивительно, что количество теоретических моделей, которые с разной степенью успеха описывают данное явление, довольно велико.

Одна из наиболее реалистичных концепций генезиса фаерболла стала плодом случайного прохождения 23 июля 2012 года во время сильной грозы на Тибетском плато шаровой молнии перед двумя бесцелевыми спектрометрами. Было предложено следующее объяснение полученных экспериментальных данных: за формирование шаровой молнии преимущественно ответственно горение на воздухе наночастиц веществ **X**, **Y** и **Z**, содержащих 100, 63,7 и 70,0% элемента **A** по массе, соответственно. Общим для всех трех веществ продуктом горения является соединение **B**, содержащее 46,7% элемента **A** по массе.

1. Установите все возможные варианты веществ **Y**, **Z** и **B**, если они являются бинарными соединениями.
2. Предложите механизм формирования в природе облака, состоящего из наночастиц **X**, **Y** и **Z**, как основы будущей шаровой молнии. При этом учтите, что температура канала обычной молнии весьма высока, выше 10000°C (почти в два раза выше, чем на поверхности Солнца).
3. В рамках рассматриваемой теории напишите уравнения реакций, протекающих в действующей шаровой молнии.
4. Как Вы считаете, исходя из ответа на предыдущие вопросы, несет ли шаровая молния потенциальную опасность для здоровья человека:
 - а) в ходе непосредственного механического контакта;
 - б) при ингаляции наночастиц веществ **X**, **Y** и **Z**, которые в силу своих размеров могут проникать в легкие вплоть до альвеол?

Решение (10 баллов)

1. Бинарное соединение **B**, являющееся продуктом горения нескольких веществ на воздухе, может быть только оксидом, причем элемент **A** не является кислородом с учетом его массовой доли в соединении **X**. Тогда в общем виде формула соединения **B** – $\text{AO}_{n/2}$, что позволяет произвести расчет (n – натуральное число):

$$M(A) = \frac{46.7 \cdot 16.0 \cdot n}{53.3 \cdot 2} = 7.0 \cdot n$$

Перебором n получаем два возможных варианта: оксид азота (II) и оксид кремния (IV). Однако, NO не может являться конечным продуктом горения азотсодержащих веществ на воздухе, так как данное вещество само с легкостью окисляется кислородом до оксида азота (IV). Отсюда **B** – SiO_2 .

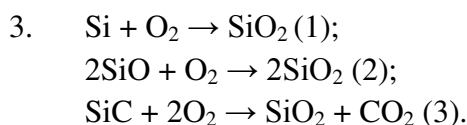
Тогда вещество **X** – наночастицы элементарного кремния.

При помощи расчетов, аналогичных предыдущему, легко находим формулы бинарных соединений **Y** (SiO) и **Z** (SiC). Механистически приведенным в условии значениям массовых долей соответствуют и более экзотические соединения, например, Si_2S (**Y**) и MgSi_2 (**Z**). Однако, как покажут дальнейшие рассуждения, соединения подобного состава не могут участвовать в зарождении шаровой молнии.

(по 0,75 балла за каждый вариант соединения **Y**, **Z** и **B**, всего 4,5 балла)

2. Появление в воздухе взвешенных наночастиц кремния и его соединений с углеродом и кислородом означает, что их источником может служить только почва (содержание кремния в чистом, без примеси пыли воздухе – особенно во время дождя – пренебрежимо мало). С учетом того, что молния представляет собой гигантский электрический искровой разряд в атмосфере, взаимодействующий в конечном итоге с поверхностью земли, то тепловая энергия, выделяющаяся на момент достижения ею почвы, разогревает небольшой участок земной поверхности до температуры, превышающей температуру кипения кварца (2950°C) и различных силикатов, приводя к их испарению. В образующемся газе путем реакций восстановления формируются наночастицы таких соединений, как элементарный кремний, оксид кремния (II) и карбид кремния.

(2,5 балла)



(по 0,5 балла за реакцию, всего 1,5 балла)

4. Шаровая молния представляет серьезную непосредственную угрозу жизни человека за счет воздействия в первую очередь термического фактора. Однако, ингаляции наночастиц веществ **X**, **Y** и **Z** при визуальном контакте с шаровой молнией фактически не происходит в виду их незначительного периода полужизни и единичности события, без его хронизации.

(по 0,75 балла за каждый пункт, всего 1,5 балла)

Криптобонд с решением (Набиуллин А.Р.)

Бонда замучили отчёты о проведённых операциях. Даже если он просто смотрел в окно номера, от него требовали отчёт об увиденном в трёх экземплярах. На рыбалке требовалось вести систематический учёт проплывающих аквалангистов, крадущихся через лес грибников и прочих отдыхающих.

Однажды его терпение лопнуло и он решил прислать такой отчёт, который начальство прочитать не сможет, но в то же время исчерпывающе полный и подробный. Для этого он купил меднёную заготовку для электроплат, графит, медный купорос, ряд других реактивов и принялся за работу.

Сначала он сделал чернила, для чего растолок графит, залил его смесью серной и азотной кислот и выдержал 2 часа при несильном нагревании. Затем ополоснул порошок водой, высушил и обжёл паяльной лампой. Полученный материал снова обработал азотной кислотой, а затем добавил избыток аммиака. Образовавшийся раствор профильтровал и использовал как чернила.

К заготовке печатных плат, форматом А4, Бонд припаял провод и протёр поверхность платы раствором перекиси водорода в аммиаке. На чистую поверхность он струйным принтером напечатал текст из своих чернил, дал ему высохнуть, обработал парами гидразина при нагревании, а потом погрузил плату в раствор медного купороса и пропускал ток силой 281,8 А в течение минуты. Затем промыл плату водой и напечатал следующую страницу отчёта. Снова провёл электролиз и напечатал третью, четвёртую и далее страницы. Напоследок, после окончания печати Бонд пропускал ток ещё три часа. На полученной пластине фломастером написал ОТЧЁТ и расписался.

Начальство, небезызвестный М, вначале пришло в ярость, а затем, недолго думая, спихнуло отчёт Кью для расшифровки. Опытным глазом обнаружив следы припаянного провода, Кью догадался, что проводился электролиз. Но что скрыто в металле? Сначала Кью сделал рентгеновский снимок пластины, на котором ничего не смог разглядеть. Затем определил плотность пластины, но и здесь практически не было отличий от справочных данных. Тогда Кью припаял провод, пустил ток силой 0,1А и начал наблюдать за поверхностью. Прождав два часа и ничего не обнаружив, он выключил ток и соорудил нехитрую систему из лазера и фотоэлемента, которая должна была отключить ток при появлении каких-либо изменений в пластине. Запустив электролиз, Кью спокойно пошёл отдыхать.

Вернувшись через какое-то время, Кью увидел первую страницу отчёта, на которой лично для него Бонд написал инструкции по открытию послания, а в конце сделал приписку "...и не забывай о скотче, дружище". Сообразив, зачем был нужен скотч, Кью ухмыльнулся и мысленно поаплодировал Бонду. Следуя инструкциям, он довольно быстро извлёк послание из всех 5 мм толщины пластины и перенёс его на бумагу.

Получив увесистый и чрезвычайно липкий фолиант М понял, что требование столь строгой отчётности порождает у сотрудников нездоровую фантазию о стиле исполнения отчёта, что в конечном итоге отвлекает от исполнения основных обязанностей.

Из чего состояли чернила Бонда? Почему он избрал для них именно этот состав? Напишите реакции, протекавшие при изготовлении чернил и печати ими и поясните их.

Чернила Бонда состояли из оксида графита. В общем-то, принимается и ответ графен, который там точно будет, хотя доказать его наличие очень непросто. Критериев отбора два: чёрный цвет (чтобы можно было прочитать написанный текст) и электропроводность (для проведения электролиза и скрытия надписи под слоем меди)

Реакции:

Графит + $HNO_3 \Rightarrow$ интеркалированный графит + $NO_2 + H_2O$

интеркалированный графит = резкий нагрев \Rightarrow вспученный и частично окисленный графит + $NO_2 + H_2O$

вспученный и частично окисленный графит + $HNO_3 \Rightarrow$ окисленный графит + $NO_2 + H_2O$ В окисленном графите появляется достаточное количество карбоксильных групп и он растворяется в аммиаке. Щёлочь использовать нельзя, так как при высыхании она не удаляется и может мешать проведению электролиза.

При печати сначала дисперсия графита высыхает, затем при нагревании улетучивается аммиак, а пары гидразина восстанавливают окисленный графит до графита. Приветствуются любые реакции, хотя строго определённой привести в общем-то нельзя. Попутно восстанавливается оксид меди, который в принципе может образовываться на стадии сушки надписи.

Почему рентгеновский снимок был малоинформативен?

Медь поглощает рентгеновское излучение, а графит для него прозрачен. Соответственно, графит на фоне меди будет невидимым.

Нарисуйте оптическую схему, изготовленную Кью из лазера и фотоэлемента. На каком принципе она работает? Как иначе можно было зафиксировать появление текста послания?



Схема работает на изменении коэффициента отражения лазерного луча от поверхности. Падение интенсивности отражённого луча фиксируется по падению фототока. В идеале, конечно на пути луча надо поставить ещё две линзы: рассеивающую (на отрезке лазер - пластина) и фокусирующую (отрезок пластина - фотоэлемент)

Иначе можно было зафиксировать текст по изменению сопротивления при пропускании тока, так как графит всё-таки значительно худший проводник, чем медь, а надпись занимает значительную площадь поверхности.

Сколько страниц было в послании Бонда?

Площадь поверхности листа формата А4 равна 62370 мм^2 . Толщина по условию задачи – 5 мм . Ток – $281,8 \text{ А}$.

Определим, какой объём и масса меди осаждается на пластину.

Объём $62370 * 5 = 311850 \text{ мм}^3 = 311,85 \text{ см}^3$

Масса меди (толщиной чернил пренебрежём) равна
 $311,85 \text{ см}^3 * 8,92 \text{ г/см}^3 = 2781,7 \text{ г}$

Время, необходимое для осаждения такого количества меди найдём из закона Фарадея

$$m = A_r * I * t / k * F = 63,5 * 281,8 * t / 2 * 96484 = 2781,7$$

$$t = 29997 \text{ секунд} = 499,95 \text{ минут.}$$

Округлим до 500 минут

Последние 3 часа Бонд осаждал просто металл, а остальное время – 1 минута приходилась на 1 страницу послания. Это значит, что 180 минут на защитный слой и 320 на послание. В послании было 320 страниц текста.

Зачем был нужен скотч?

Скотчем можно снять слой графита и перенести его на бумагу. При прямом наклеивании/отрывании скотча мы получим зеркальную реплику, читать которую затруднительно. Наклеив скотч на бумагу, мы получим вторую зеркальную реплику, которую можно прочитать. Если же провести эту процедуру недостаточно аккуратно (а Кью славился некоторой рассеянностью и лёгкой небрежностью в деталях), то края скотча склеятся между собой и М получит липкий фолиант ☺.

Задача 6. (М.В. Коробов)

Решение.

1. На поверхности *ОГ* должно расположиться $0,36:0,64 = 0,56$ г H_2O /г сухого *ОГ*. Площадь поверхности *ОГ* в расчете на 1 г составляет $5,19 \cdot 10^{-20} / (12:3 \cdot 10^{-23}) \text{ м}^2/\text{г} = 1297,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Каждый атом углерода входит в три шестиугольника. Поэтому, например, масса n шестиугольников составляет $(n/3) \cdot 12 \cdot 10^{-23}$ г, а их площадь – просто $n \cdot 5,19 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Полученная площадь, $1297,5 \text{ м}^2/\text{г}$, относится к массе всего двухслойного *ОГ*, поэтому она равна сумме площадей сверху и снизу. Это вся площадь, способная сорбировать воду, и умножить $1297,5 \text{ м}^2/\text{г}$ на 2 не нужно.

$0,56$ г H_2O – это $0,56/18 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \approx 1,87 \cdot 10^{22}$ молекул H_2O . Эти молекулы займут $1,87 \cdot 10^{22} \cdot 1,06 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2 = 1,98 \cdot 10^3 = 1980 \text{ м}^2$. Это - максимальная площадь, поскольку предполагается, что молекулы воды лежат в один слой. Занято будет $(1980/1297) \cdot 100\% = 153\%$ площади, т.е. «заплатки» не могут быть однослойными!

2) Объем межплоскостного пространства в расчете на грамм *ОГ* составляет $(1297,5):2 \text{ м}^2/\text{г} \cdot 12,5 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,81 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{г}$. Обратите внимание, что площадь ($1297,5 \text{ м}^2$) нужно разделить на два. При расчете объема требуется площадь на одной поверхности! Масса воды в межплоскостном пространстве в расчете на грамм *ОГ* равна $0,1/0,9 = 0,11 \text{ г}/\text{г}$. Нужная нам *минимальная* плотность воды равна $(0,11 \text{ г}/\text{г}) / (0,81 \text{ см}^3/\text{г}) = 0,136 \text{ г}/\text{см}^3$. Такая плотность соответствует случаю, когда вода равномерно распределена по всему свободному пространству. Заплатки мы не берем в расчет!

3) Растворимость CO_2 в воде при $p=20$ бар и $T=293\text{К}$ равна $0,034$ моль CO_2 /кг $\text{H}_2\text{O}/\text{бар} \cdot 20 \text{ бар} = 0,68$ моль/кг. В задаче речь идет о *молярной концентрации*, т.е. о концентрации в размерности моль/дм³ или моль/л. Обычная плотность воды равна 1 кг/л. Следовательно, молярная концентрация углекислого газа в этом случае равна $0,68$ моль/л или $0,68 \text{ М}$.

При $T=293\text{К}$ и $p=20$ бар объем в $0,7$ мл соответствует $(0,7 \cdot 10^{-3} \cdot 20) / (0,082 \cdot 293) = 5,8 \cdot 10^{-4}$ молям газообразного CO_2 . *Минимальная молярная растворимость* CO_2 в воде равна $5,8 \cdot 10^{-4} / (0,81 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^3) = 0,72 \text{ М}$. Такой будет растворимость в том случае, если мы будем считать, что вода и растворенный в ней углекислый газ заняли весь доступный объем (розовый слой!). Тогда вода имеет необычную плотность, $0,136 \text{ г}/\text{см}^3$.

Максимальная растворимость соответствует предположению, что вода в *ОГ* имеет обычную плотность, т.е. $1 \text{ г}/\text{см}^3$. Тогда вода занимает только малую часть «розового объема»! В этом случае молярная растворимость CO_2 равна $5,8 \cdot 10^{-4} / (0,11 : (1000 \text{ г}/\text{дм}^3)) = 5,3 \text{ М}$. Именно её имеют в виду ученые из Южной Кореи. Их вывод нельзя считать однозначным.

Вот блин! (В.В. Еремин)

Плѐнки с контролируемыми физическими свойствами можно использовать в качестве сенсоров на влажность, температуру, наличие тех или иных веществ. Один из способов получения таких плѐнок – использование сополимеров, имеющих блочную структуру.

Сополимер стирола и 2-винилпиридина, в котором каждый блок имеет молекулярную массу 190 кДа, путѐм самосборки образует на стеклянной или силиконовой подложке плѐнку, по структуре напоминающую стопку блинов (такие структуры называют ламеллярными). В этой плѐнке чередуются гидрофильные и гидрофобные слои полимера примерно равной толщины.

1. Напишите формулу сополимера, указав для каждого блока степень полимеризации. (1 балл)

Плѐнку обрабатывают избытком этилбромида и получают сополимер X (рис. 1).

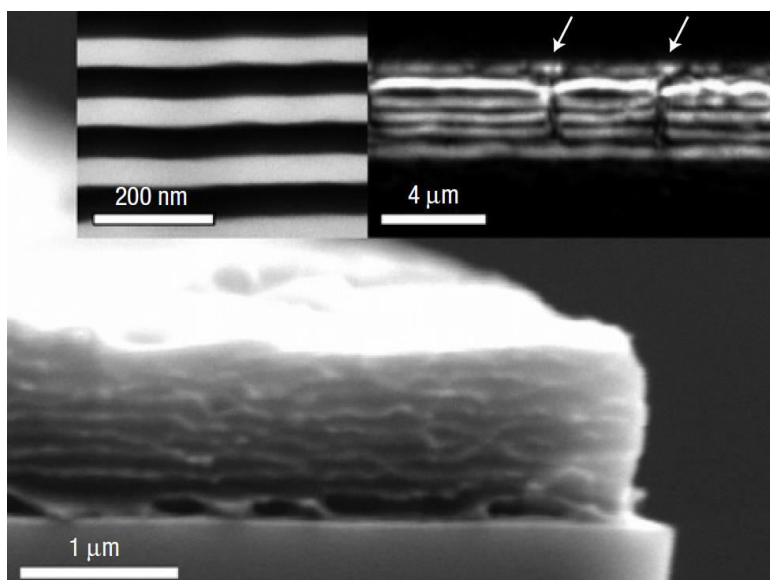


Рис. 1. Микрофотография сухой плѐнки сополимера X на силиконовой подложке. В верхних вставках изображены структуры сухой (слева) и набухшей (справа) плѐнок

2. Напишите уравнение реакции образования X. Что произойдет с исходным сополимером, если вместо этилбромида использовать 1,4-дибромбутан? (2 балла)

В воде или во влажной атмосфере плѐнка набухает. В одном из опытов в атмосфере со 100%-ной влажностью толщина плѐнки увеличилась с 2.9 до 18.6 мкм.

3. а. Как вода попадает внутрь плѐнки, если в её составе каждый второй слой – гидрофобный? (1 балл).

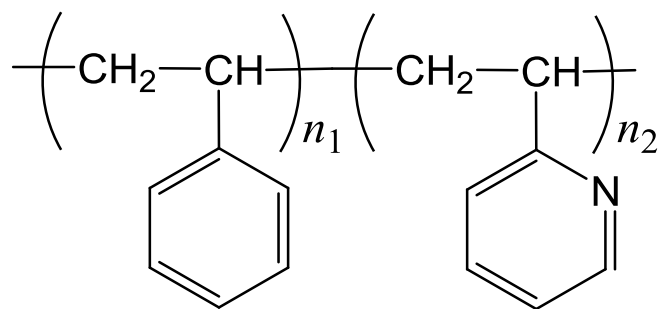
б. Как и во сколько раз изменилась толщина каждого слоя при набухании? (2 балла)

в. Оцените, во сколько раз может измениться масса плѐнки при поглощении воды. Необходимые данные о плотности веществ найдите самостоятельно. (2 балла)

4. В концентрированном растворе NH_4Cl набухшая плѐнка сжимается до исходной толщины. Объясните, почему. (1 балл)

Решение

1. Блок-сополимер полистирола и 2-винилпиридина имеет общую формулу:

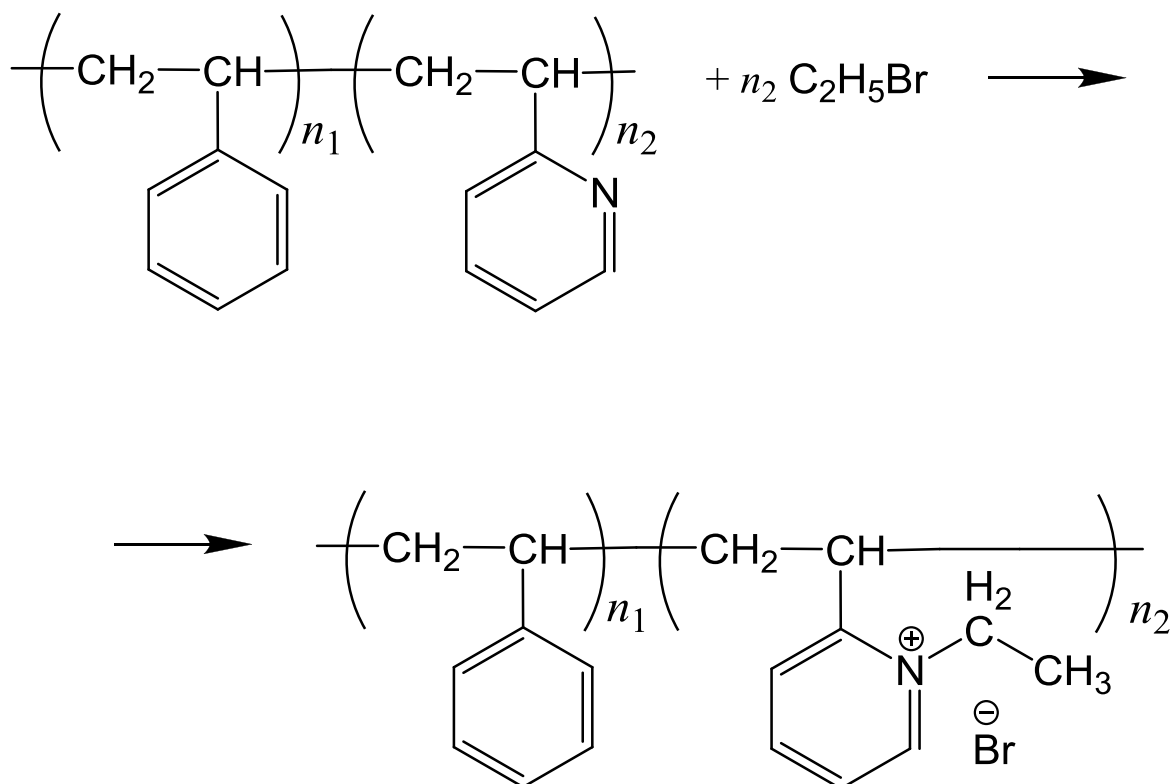


Каждый блок имеет молярную массу 190 кДа, откуда находим значения степени полимеризации:

$$n_1 = 190 \cdot 10^3 / 104 \approx 1830, \quad n_2 = 190 \cdot 10^3 / 105 \approx 1810$$

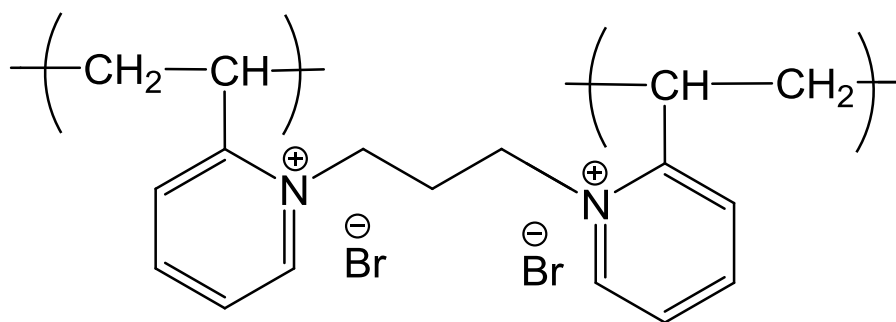
Гидрофобный блок образован полистирольными звеньями, гидрофильный – 2-винилпиридиновыми.

2. При действии избытка этилбромида в каждом мономерном звене гидрофильного слоя образуется четвертичный ион пиридиния:



Гидрофобный слой при этом не изменяется.

При использовании 1,4-дибромбутана происходит сшивание полимерных цепей в гидрофильном слое за счет образования тетраметиленовых мостиков между пиридиновыми звеньями:



Число сшитых звеньев (степень сшивки) определяет различные свойства пленки, например оптические.

3. а) Вода попадает внутрь пленки через трещины и дефекты, которые показаны стрелками на рис. 1.

б) Из рисунка 1 видно, что в сухой пленке толщина каждого слоя примерно одинакова – суммарно по 1.45 мкм. Внутри гидрофобного слоя вода не попадает, его толщина не меняется. Следовательно, в набухшей пленке суммарная толщина гидрофильных слоев составляет $18.6 - 1.45 = 17.15$ мкм, т.е. слои разбухают в среднем в $17.15 / 1.45 \approx \mathbf{12}$ раз.

в) Плотности слоев равны: полистирол (ПС) – 1.05 г/см^3 , поливинилпиридин (ПВП) – 1.12 г/см^3 , вода – 1.00 г/см^3 . Будем считать, что площади слоев одинаковы, тогда объем каждого слоя пропорционален его толщине (обозначим ее l). Найдем отношение масс влажной и сухой пленок:

$$\begin{aligned} \frac{m_{\text{влажн}}}{m_{\text{сух}}} &= \frac{m_{\text{ПС}} + m_{\text{ПВП}} + m_{\text{воды}}}{m_{\text{ПС}} + m_{\text{ПВП}}} = \frac{\rho_{\text{ПС}}V_{\text{ПС}} + \rho_{\text{ПВП}}V_{\text{ПВП}} + \rho_{\text{воды}}V_{\text{воды}}}{\rho_{\text{ПС}}V_{\text{ПС}} + \rho_{\text{ПВП}}V_{\text{ПВП}}} = \\ &= \frac{\rho_{\text{ПС}}l_{\text{ПС}} + \rho_{\text{ПВП}}l_{\text{ПВП}} + \rho_{\text{воды}}l_{\text{воды}}}{\rho_{\text{ПС}}l_{\text{ПС}} + \rho_{\text{ПВП}}l_{\text{ПВП}}} = \frac{1.05 \cdot 1.45 + 1.12 \cdot 1.45 + 1.00 \cdot (18.6 - 2.9)}{1.05 \cdot 1.45 + 1.12 \cdot 1.45} \approx 6 \end{aligned}$$

Масса пленки при набухании может увеличиться в **6 раз**.

4. В концентрированном растворе NH_4Cl концентрация воды – меньше, чем в набухшей пленке, поэтому вода постепенно переходит из пленки в раствор за счет осмоса.

Источники:

- 1) Kang Y., Walish J.J., Gorishnyy T., Thomas E.L. Broad-wavelength-range chemically tunable block-copolymer photonic gels. – *Nature Materials*, 2007, v. 6, pp. 957-960.
- 2) Lim H.S., Lee J.-H., Walish J.J., Thomas E.L. Dynamic swelling of tunable full-color block copolymer photonic gels via counterion exchange. – *ACS Nano*, 2012, v. 6, no. 10, pp. 8933–8939.

Задача (Б.Н. Гарифуллин)



В последнее время особую популярность приобрели добровольные вычисления (volunteer computing) – распределённые расчеты с использованием ресурсов, добровольно предоставленных частными пользователями сети Интернет. Подобные проекты были запущены и в биохимической сфере: например, [Folding@home](#) (расчет третичной структуры белков) или [DNA@Home](#) (поиск последовательностей в молекулах ДНК, соответствующих различным генам). В этом ряду особое место занимает свободно распространяемая мобильная игра Playto Cure: Genes in Space, разработанная в интересах CancerResearchUK и использующая огромный коллектив игроков для анализа генетических данных, полученных в реальных клинических исследованиях рака молочной железы. В рамках игры, пользователь собирая вымышленную субстанцию Элемент Альфа и двигаясь по межгалактическому пути, полному астероидов, фактически производит анализ паттерна генетического материала. Или более правильно: игрокам в Playto Cure: Genes in Space необходимо уточнить индивидуальные вариации числа копий некоторых генов в хромосомном наборе.

1. У Вас есть уникальный шанс в рамках олимпиады реально помочь исследователям из CancerResearchUK. Для это Вам необходимо достичь в игре минимум 25-го уровня, а в качестве ответа предоставить скриншот соответствующего раздела.

Одним из изучаемых онкогенов является ген трансмембранного белка-рецептора EGFR (ответствен за развитие порядка 20 видов злокачественных новообразований). Гликопротеин EGFR в виде мономера имеет молекулярную массу порядка 135 кДа, 30% которой приходится на углеводный компонент.

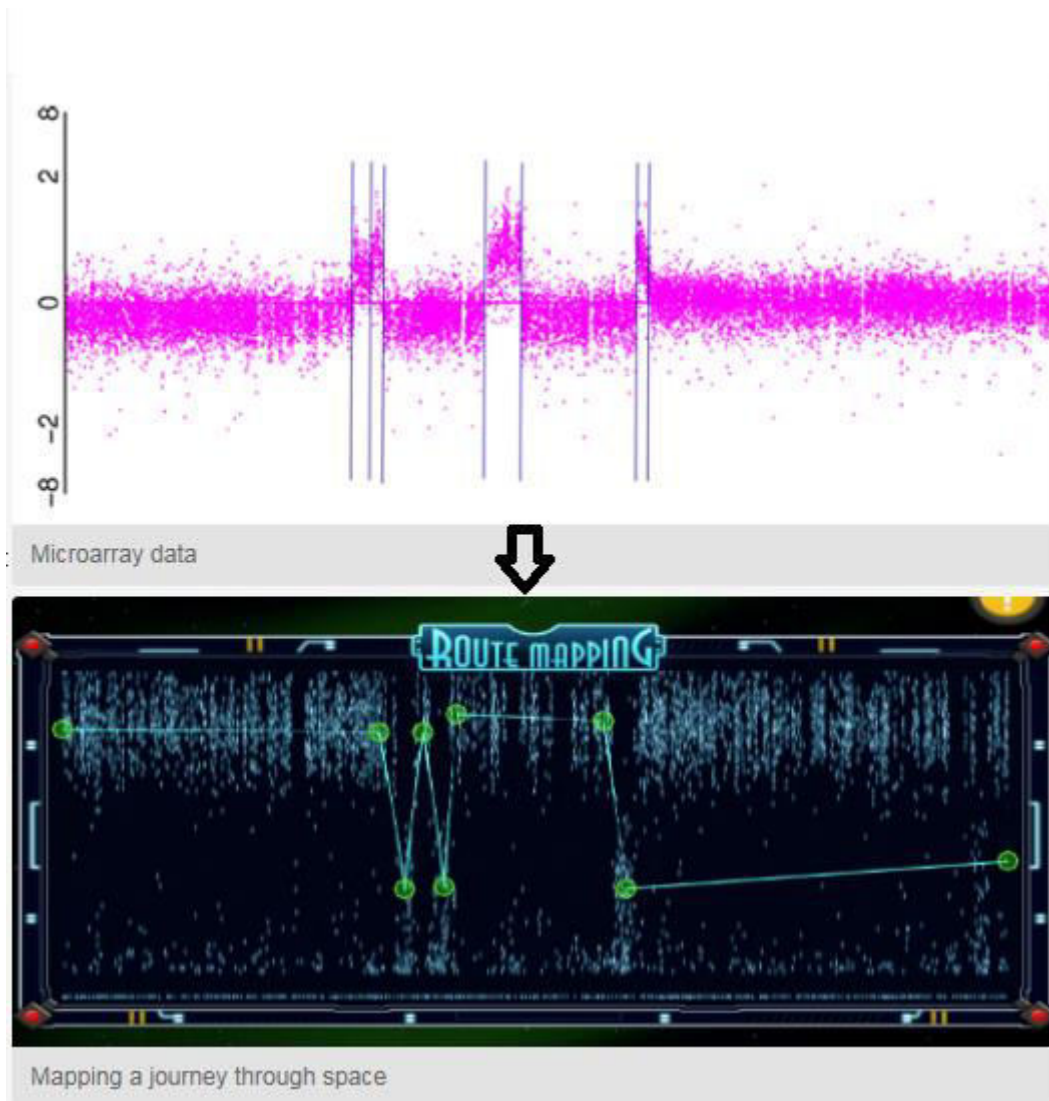
2. Оцените суммарную массу (в кДа) 4 копий гена EGFR в хромосоме человека, указав все сделанные допущения.

3. Оцените линейный размер (в нм) гликопротеина EGFR, исходя из длин отдельных аминокислотных остатков.

Предположим, что ген EGFR встроен в геном археобактерии, помещенную в питательную среду, единственным источником углерода в которой выступает меченный изотопом углерода ^{14}C метиламин.

4. Оцените массу (в кДа) гена EGFR в ДНК, полученной в ходе однократной репликации исходного генетического материала археобактерии.

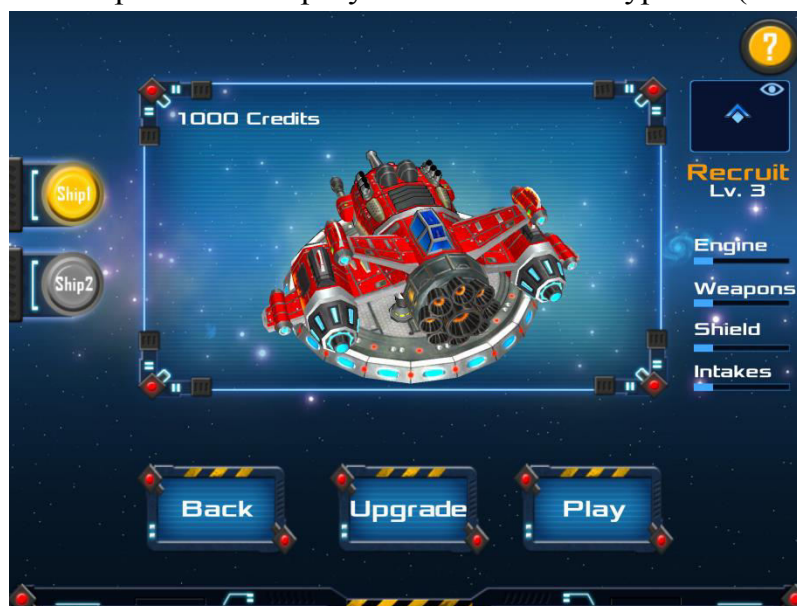
В верхней половине рисунка, представленного ниже, окрашенная розовым линия – это хромосома определенной длины, а пики на графике представляют собой добавочные копии определенно сегмента ДНК (данные получены по перспективной нанотехнологии ДНК-микрочип). Нижняя половина рисунка отображает трансформацию программных научных данных в игровой процесс. При этом для установления точного начала и конца добавочного фрагмента ДНК и требуется человеческий глаз.



5. Изобразите в рамках рассмотренной концепции 7-ю хромосому, несущую 4 копии EGFR.

Решение (10 баллов)

1. Максимальный балл получает участник, приславший скриншот страницы игры, где виден его персональный результат не ниже 25 уровня (2 балла):



2. На аминокислотную часть EGFR приходится молярной массы $135 \cdot 0,7 = 95$ кДа. Исходя из того, что для крупного белка распределение канонических аминокислот близко к эквимольному, можно предположить, что средняя молярная масса аминокислотного остатка составляет 110 г/моль. Тогда:

$$n(\text{ам. ост.}) = 95000 \text{ Да} / 110 \text{ Да} = 860$$

Структуру каждой аминокислоты кодирует кодон, состоящий из трех нуклеотидов, что с учетом наличия двух цепей ДНК приводит к значению числа нуклеотидов:

$$n(\text{нукл.}) = 860 \cdot 3 \cdot 2 = 5160$$

Средняя молярная масса остатка нуклеотида, содержащего каноническое азотистое основание, близка к 310 Да, отсюда:

$$M(4 \text{ код. ген}) = 5160 \cdot 310 \cdot 4 \approx 6400 \text{ кДа}$$

Хорошо известно, что кодирующей является не более 2% генома человека, и если применить это значение к гену EGFR получаем $6400 \cdot 50 \approx 320000$ кДа

Полученное значение крайне приблизительное, особенно из-за неизвестного соотношения кодирующей и некодирующей части гена EGFR.

(4 балла)

3. Гликопротеин EGFR, как следует из условия, является трансмембранным белком, выполняющим рецепторную функцию. Тем самым, он содержит, как высокорегулярную вытянутую часть, проходящую через мембрану, так и глобулярные, обращенные внутрь и снаружи от клетки фрагменты. Оценить длину белка, исходя из длин отдельных аминокислотных остатков, в данном случае невозможно, так как третичная структура глобулярной части трудно просчитываема (смотри проект [Folding@home](#), упомянутый в условии). Размер белка можно оценочно получить, например, путем сопоставления с толщиной мембраны эукариотической клетки.

(1,5 балла)

4. Производить расчет в данном случае не имеет никакого смысла, так как уровень радиоактивности, создаваемый единственным источником углерода -

изотопом ^{14}C , будет препятствовать сколь-нибудь возможной биохимической активности и устойчивости молекул ДНК.

(1,5 балла)

5. Так как копии генов должны следовать друг за другом, то в рамках рассматриваемого графика сформируется прямая с одним пиком, соотношение ширины плато которого к длине плеча самой хромосомы (справочная информация: содержит 158 миллионов пар оснований) составит оценочно:

$$n = \frac{860 * 3 * 50 * 4}{158 \cdot 10^6} * 100\% \approx 0,3\%$$

На графике, отображенном на листе формата А4, это будет узкий заостренный пик. Картинка из условия адаптирована [отсюда](#).

(1 балл)

Подражая природе (13 баллов)

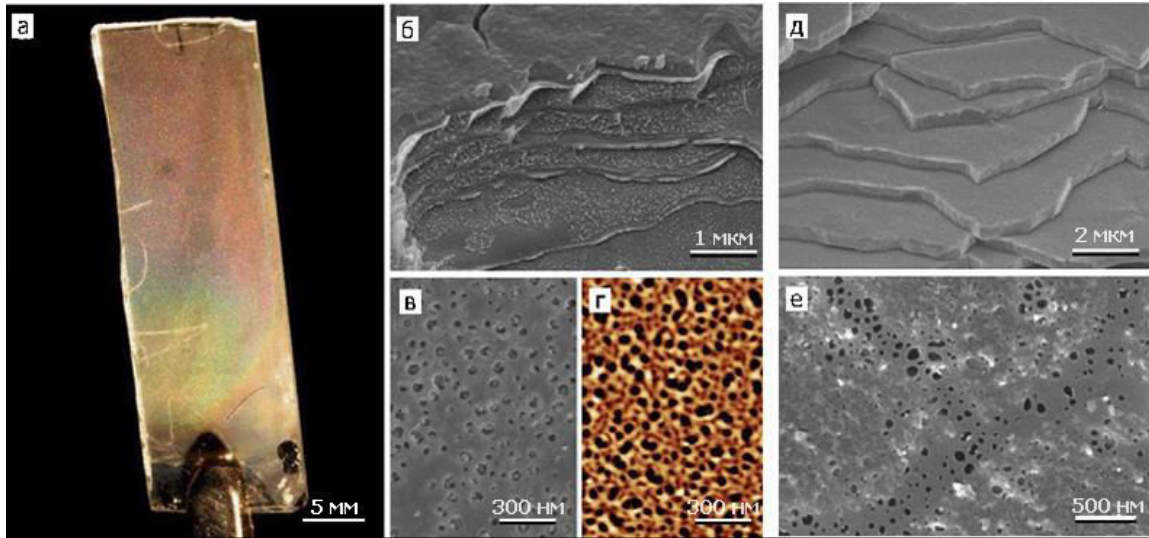
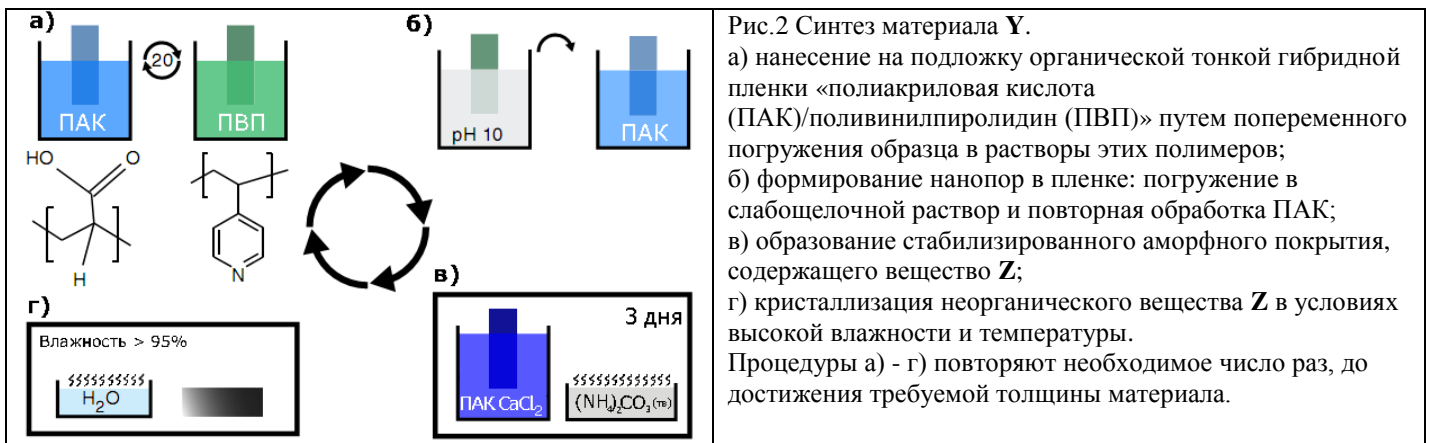


Рис. 1. а) Фотография аналога природного материала X – синтетического материала Y; синтетический материал Y: б) СЭМ-изображение скола, в) и г) СЭМ и АСМ изображения поверхности; природный материал X: д) СЭМ-изображение скола, е) СЭМ-изображение поверхности.

Человек часто создает что-то новое, подсматривая идеи у природы. Так цветок лотоса подарил нам незагрязняющиеся покрытия, а репей стал застежкой-липучкой.

1. Как называется такой подход к поиску новых материалов? Приведите еще четыре примера его применения в нанотехнологиях. (2 балла)

Иногда для воссоздания не только микроструктуры, но и требуемых свойств природного материала приходится пошагово воспроизводить весь путь его создания. Одна из таких методик синтеза искусственного материала Y в упрощенном виде приведена на рис. 2. Внешний вид полученного продукта Y и сравнение его микроструктуры с природным прототипом X приведены на рис. 1.



2. Какой неорганический компонент **Z** составляет основу материала **Y**? Напишите уравнение реакции его образования. Расшифруйте материал **X**. К какому классу материалов относятся **X** и **Y**? (2 балла)

3. При образовании в природе материала **X** в его структуру включаются две основные органические компоненты – хитин и богатые аргинином гидрофильные белки. Какие механические и химические функции в структуре **X** они выполняют? Какой из реагентов в методике синтеза **Y** заменяет хитин, а какой – гидрофильные белки? Какие структурные особенности **X** воспроизводятся в методике получения **Y**? (3,5 балла)

4. Поясните, как оптические свойства и прочность материалов **X** и **Y** связаны с их структурой? Устойчивы ли они к трещинам и точечным ударам? (2 балла) Почему при отсутствии стадии «б» микроструктура материала **Y** выглядит как на рис. 3. (1 балл)

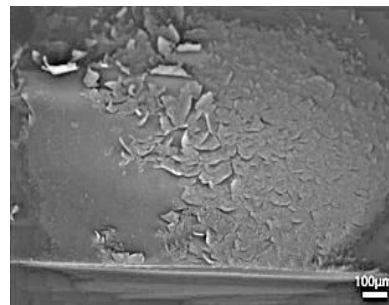


Рис. 3.

5. Можно ли получить материал **Y**, если на стадии «в» (рис.2) к реакционному раствору прилить раствор карбоната аммония? Поясните. (1,5 балла)

6. Где может найти применение новый синтетический материал **Y**? (1 балл)

Ответ.

1. Подход носит название биомиметика (бионика) – заимствование идей у природы и использование их для решения задач, стоящих перед человеком.

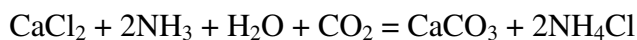
Гекко-скотч – приклеивание без клея, наподобие лапок геккона.

Наноструктура крыла бабочки подсказала идею фотонных кристаллов.

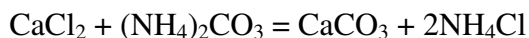
«Панцирь» голотурии вдохновил на создание полимерного материала на основе целлюлозных волокон, мягкого в присутствии воды и жесткого при высыхании.

Материалы, имитирующие структуру мышечной ткани.

2. Неорганический компонент **Z** – карбонат кальция.



или



Материал **X** – перламутр. **X** и **Y** являются композитными материалами.

3. Перламутр образуется вне клеток в изолированном пространстве между раковиной и эпителием клеток мантии. Эти клетки выделяют относительно гидрофобный хитин (его роль играет ПВП), укладываемый в пористые листы, образующие матрицу. Эти листы затем

покрываются двумя гидрофильными белками – содержащим карбоксильные остатки (аспарагиновая кислота) люстрином и белком, напоминающим шелк (их роль выполняет ПАК). Эти два белка создают переход от хитина к неорганической фазе и скрепляют отдельные слои. Затем происходит выделение химически стабилизированного белками аморфного карбоната кальция (в синтезе роль стабилизатора выполняет ПАК), который далее кристаллизуется в виде плоского слоя арагонита, сложенного из шестиугольных «плиток».

Описанная в условии циклическая методика получения **Y** воспроизводит, прежде всего, слоисто-пористое строение перламутра (пластины карбоната кальция перемежаются полимерным слоем, поры которого также заполнены карбонатом).

4. Оптические свойства как перламутра, так и его аналога обусловлены их слоистой структурой. Толщина отдельных пластинок и расстояние между ними сопоставимы с длиной волны света, поэтому свет различных длин волн испытывает множественные отражения между границами пластинок и многочисленную разнообразную интерференцию, приводя к различной окраске в зависимости от угла взгляда.

Механические свойства материалов **X** и **Y** обусловлены их композитным строением. Как натуральный, так и искусственный материал имеют в своей структуре систему сквозных пор, пронизывающих органические слои и заполненных кристаллическим CaCO_3 . Эти поры соединяют в одно целое неорганические пластинки из разных слоев, что придает достаточно высокую прочность данным материалам. В то же время, наличие границ раздела между отдельными пластинками (т.е., отсутствие единой кристаллической структуры) повышает устойчивость материалов **X** и **Y** к трещинам. В свою очередь, наличие органической «амортизирующей» прослойки позволяет отдельным пластинкам при локальных воздействиях не ломаться, а «пружинить», что гасит энергию удара и делает рассматриваемые материалы достаточно устойчивыми к точечным ударам.

Если синтезировать материал **Y** без дополнительно скрепляющих пор, заполненных карбонатом кальция, то у него существенно уменьшится прочность, отдельные слои будут слабо связаны друг с другом, и он будет расслаиваться на отдельные хрупкие пластинки.

5. На стадии «в» (рис. 2 условия) для получения аморфного карбоната кальция, стабилизированного ПАК в гидратированной форме, необходимо медленное поступление карбонат-анионов в реакционный раствор, что достигается постепенным растворением аммиака и углекислого газа, образующихся при разложении твердого карбоната аммония. В свою очередь, аморфный карбонат кальция необходим, чтобы на стадии кристаллизации получить тонкие монолитные пластинки.

Если на стадии «в» к реакционному раствору добавить раствор карбоната аммония, то это приведет к быстрому росту концентрации карбоната кальция и, следовательно, высокому пресыщению и быстрому образованию мелкокристаллического нерастворимого осадка CaCO_3 , из которого уже невозможно получить однородные кристаллические пластинки, подобные тем, что имеются в природном перламутре.

6. Декоративные и защитные покрытия, легкие бронежилеты.

Путь к наноматериалам (15 баллов)

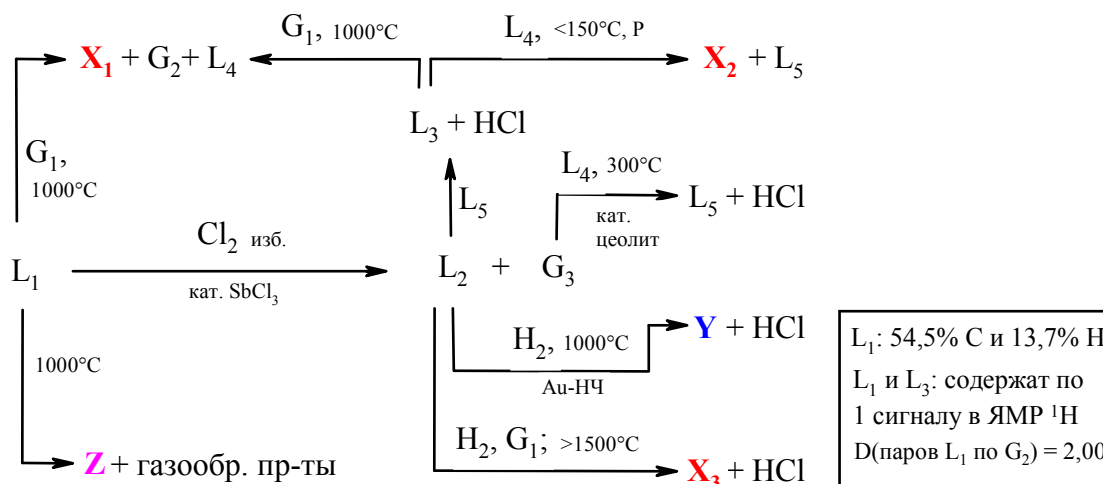


Рис.1. Схема превращений. Вещества, обозначенные **G** – газы, **L** – жидкости, **X₁**, **X₂**, **X₃**, **Y**, **Z** – твердые нанопродукты.

Жидкости **L₁** и **L₃** широко применяются в органической химии и вместе с **L₂** используются как исходные вещества для получения большого числа ценных наноматериалов (**X₁**, **X₂**, **X₃**, **Y**, **Z**). В основе состава материалов **X₁**, **X₂**, **X₃** лежит одно и то же химическое соединение, а **Y** и **Z** состоят не более чем из двух химических элементов. Материалы **X₁** и **Z** получают в виде тонких пленок, а **Y** – в виде «нанопроводов», при пропускании парогазовой смеси соответствующих реагентов над инертными подложками.

1. *Расшифруйте вещества (рис. 1). Поясните логику своего решения и запишите уравнения реакций получения всех нанопродуктов. (5 баллов)*

2. *Почему жидкость **L₃** относится к токсичным веществам? Какие части организма поражаются в первую очередь, к каким последствиям это может привести? Каким менее токсичным аналогом ее обычно заменяют? Почему он менее токсичен? (2,5 балла)*

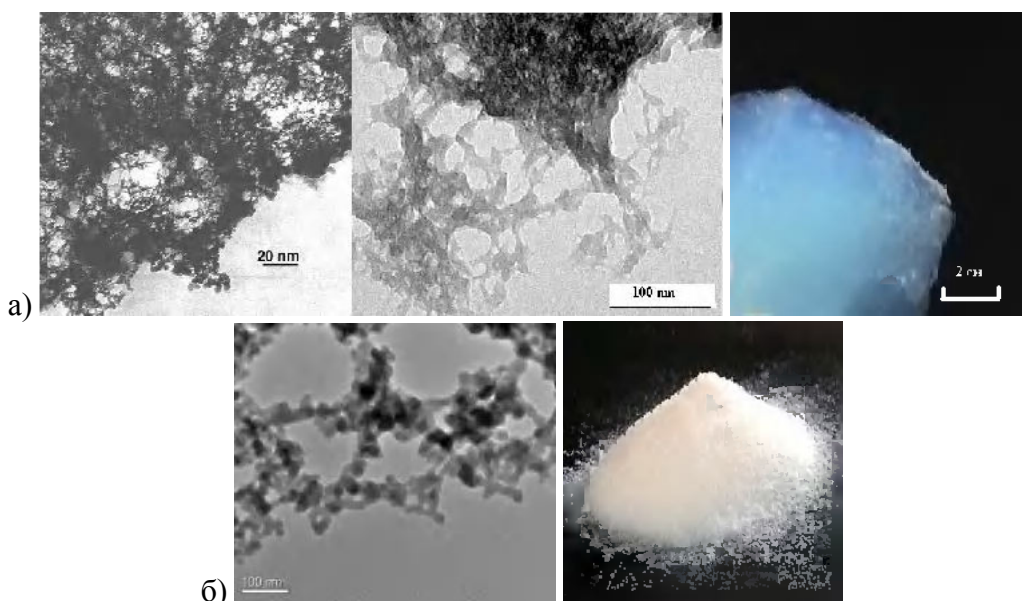
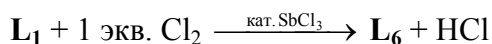


Рис. 2. Наноструктура и внешний вид материалов а) **X₂**, б) **X₃**.

3. Объясните, почему реакции получения X_2 и X_3 приводят к настолько сильно различающимся по структуре материалам? Какими свойствами обладают эти наноматериалы? Где их используют? (2,5 балла)

4. Почему при получении материала X_2 удаление из реакционной смеси жидкостей L_4 и L_5 проводят при нагревании и повышенном давлении? Что будет с получающимся материалом X_2 , если реакционную смесь просто аккуратно высушить при атмосферном давлении? Поясните. (2 балла)

Жидкость L_6 получили по следующей схеме:



5. Как изменится смачивание поверхности X_2 водой после обработки этого наноматериала парами жидкости L_6 ? Ответ поясните, записав уравнения реакций. (2 балла)

6. Объясните, почему вещество Y в указанных на схеме 1 условиях формируется в виде «нанопроводов» (рис. 3)? (1 балл)

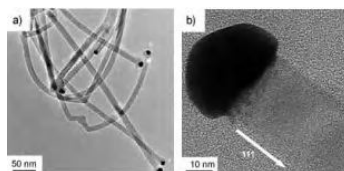


Рис. 3.

Ответ.

1. Расшифруйте вещества (рис. 1). Поясните логику своего решения и запишите уравнения реакций получения всех нанопродуктов. (5 баллов)

По условию, соотношение C:H в L_1 равно 1:3. Запишем формулу L_1 как $R_x(CH_3)_y$, тогда на долю R будет приходиться $100 - 54,5 - 13,7 = 31,8\%$, или $x \cdot M(R) / (15 \cdot y) = 31,8 / 68,2$. Выражая $M(R)$, получаем:

$$M(R) = 6,99 y/x,$$

что довольно мало для возможного предполагаемого остатка в органической молекуле, предположительно содержащего кислород и/или азот. Полученная величина крайне близка к молярной массе лития (6,99), однако, метиллитий $LiCH_3$ **не является жидкостью**.

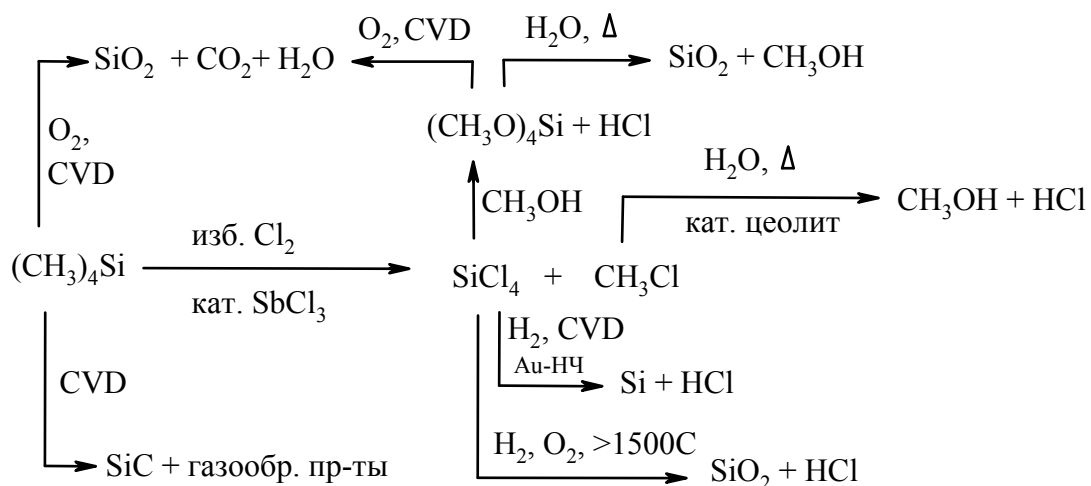
Чтобы получить правдоподобную молярную массу остатка, необходимо увеличивать y .

При $y = 2$ находим ~ 14 – азот и $N(CH_3)_2$, однако азот – газ, и его соединения не подходят для высокотемпературных синтезов твердых наноматериалов.

При $y = 4$ находим 28,0 – **кремний** и **тетраметилсилан** $(CH_3)_4Si$. При его хлорировании можно ожидать образование CH_3Cl (газ), хлорметилсиланов и $SiCl_4$. В свою очередь, из метилхлорида, с образованием только HCl , можно получить либо метанол, либо его эфир.

Поскольку L_5 реагирует с SiCl_4 (либо хлорметилсиланом) с дополнительным образованием HCl , а в продукте L_3 наблюдается один сигнал в ЯМР, то $L_3 - (\text{CH}_3\text{O})_4\text{Si}$, $L_4 - \text{H}_2\text{O}$, $L_5 - \text{CH}_3\text{OH}$.

Оставшаяся верхняя часть схемы расшифровывается довольно просто. Тетрахлорид кремния восстанавливается при высокой температуре водородом до кремния Y . При нагревании ТМС образование твердого соединения, отличного по составу от кремния Y , возможно только между кремнием и углеродом, поэтому $Z - \text{карбид кремния SiC}$.



2. Почему жидкость L_3 относится к токсичным веществам? Какие части организма поражаются в первую очередь, к каким последствиям это может привести? Каким менее токсичным аналогом ее обычно заменяют? Почему он менее токсичен? (2,5 балла)

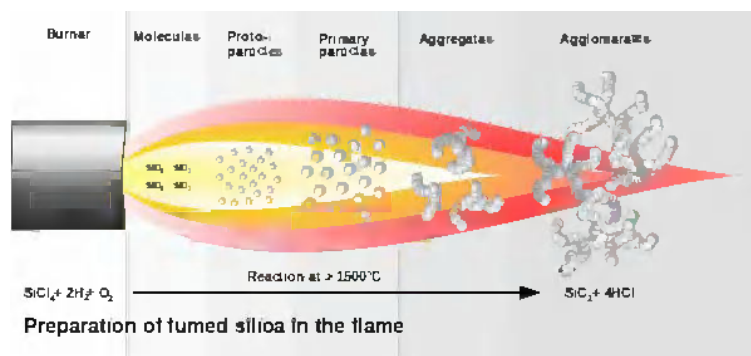
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ оказывает сильное раздражающее действие. Вследствие большой летучести и реакционной способности, пары $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ при попадании в глаза и на слизистые легко гидролизуются водой. При этом пары тетраметоксисилана оказывают сушащее действие и образуют в ходе гидролиза как **метанол** (оказывает раздражающее действие на слизистые, действует на нервную систему, особенно на зрительный нерв), так и **твердые мелкие частицы**, которые вызывают дополнительное раздражение (в том числе из-за иммунного ответа). Все это в итоге приводит к сильнейшему воспалению, которое продолжает развиваться даже после прекращения контакта с парами вещества. Сильнее всего поражаются глаза, легкие и слизистые при вдыхании. Таким образом, контакт с парами $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ может вызвать постоянную слепоту, воспаление легких, ожоги и воспаление слизистых.

Менее токсичный аналог – это $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (из-за большей молярной массы он менее летуч, замена радикала также приводит к более медленному гидролизу).

3. Объясните, почему реакции получения X_2 и X_3 приводят к настолько сильно различающимся по структуре материалам? Какими свойствами обладают эти наноматериалы? Где их используют? (2,5 балла)

Оба материала представляют собой SiO_2 . При гидролизе $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ образуется гель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, занимающий весь реакционный объем. На ПЭМ изображениях хорошо заметна его ажурная рыхлая структура: в твердом веществе X_2 сохраняется структура изначального геля, что достигается мягкими условиями синтеза – сверхкритической сушкой (см. п. 4). Поэтому такой материал будет обладать крайне низкой плотностью и огромной удельной площадью поверхности.

В свою очередь, при сжигании смеси газов с образованием X_3 , реагенты изначально также занимают весь реакционный объем. Однако, образующиеся в пламени частички SiO_2 при высокой температуре будут неизбежно спекаться, формируя обладающие меньшей поверхностной энергией плотные нанопесчинки (их хорошо видно на соответствующем ПЭМ изображении). Быстрое охлаждение не дает песчинкам спечься в крупные зерна, поэтому получается наноматериал, который обладает большой площадью поверхности (но, все же, несравнимо меньше, чем у аэрогеля).



Аэрогель имеет крайне низкую плотность, маленькую теплопроводность и большую площадь поверхности. Подробнее о свойствах и об использовании аэрогеля см. Википедия: [Аэрогель](#).

Пирогенный диоксид кремния – это адсорбент (в том числе в медицине) и инертный наполнитель. Подробнее о свойствах и применении см. Википедия: [Пирогенный диоксид кремния](#), [Кремния диоксид коллоидный](#).

4. Почему при получении материала X_2 удаление из реакционной смеси жидкостей L_4 и L_5 проводят при нагревании и повышенном давлении? Что будет с получающимся материалом X_2 , если реакционную смесь просто аккуратно высушить при атмосферном давлении? Поясните. (2 балла)

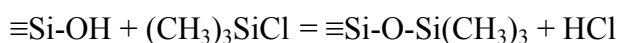
В жидком состоянии любой растворитель обладает поверхностным натяжением. При высыхании его капли за счет смачивания будут «стягивать» крайне хрупкую структуру геля, разрушая ее. При этом могут появиться трещины и непрозрачность, гель «сморщится», уменьшившись в объеме, – получится ксерогель. Таким образом, чтобы произвести замену жидкости на газ без разрушения микроструктуры геля, необходимо перевести растворитель

состояние, среднее между жидкостью и газом – с высокой плотностью, близкой к жидкости, но без поверхностного натяжения, как газ. Такое состояние называется сверхкритическим и достигается только при повышенном давлении и температуре, превышающей критическую. (см. Википедия: [Сверхкритическая жидкость](#)).

Таким образом, используя последовательность «жидкость – сверхкритическая жидкость – газ», можно получить аэрогель, не нарушая исходную структуру геля.

5. Как изменится смачивание поверхности X_2 водой после обработки этого наноматериала парами жидкости L_6 ? Ответ поясните, записав уравнения реакций. (2 балла)

В аэрогеле, поскольку его сильно не греют, остаются гидрофильные гидроксильные группы $\equiv\text{Si-OH}$. При действии на них $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ произойдет реакция:



Эта реакция не только ликвидирует гидрофильные, но и приводит к появлению на поверхности довольно гидрофобных групп. Поэтому смачивание поверхности **уменьшится**.

6. Объясните, почему вещество Y в указанных на схеме 1 условиях формируется в виде «нанопроводов» (рис. 3)? (1 балл)

Классический рост вискеров по механизму [пар-жидкость-кристалл](#) (Википедия):

